

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

4

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 199 41 653.2

**Anmeldetag:** 01. September 1999

**Anmelder/Inhaber:** Clariant GmbH,  
Frankfurt am Main/DE

**Bezeichnung:** Fluorierte Thiophen-Derivate und ihre Verwendung  
in flüssigkristallinen Mischungen

**IPC:** C 07 D, C 09 K, G 02 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 10. August 2000  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

Seiler

Clariant GmbH

31. August 1999

H60585 IB/SF/ih

5

---

## **Fluorierte Thiophen-Derivate und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen**

---

10

Neben nematischen und cholesterischen Flüssigkristallen werden in jüngerer Zeit auch optisch aktive geneigt smektische (ferroelektrische) Flüssigkristalle in kommerziellen Displayvorrichtungen verwendet.

15 Clark und Lagerwall konnten zeigen, daß der Einsatz ferroelektrischer Flüssigkristalle (FLC) in sehr dünnen Zellen zu optoelektrischen Schalt- oder Anzeigeelementen führt, die im Vergleich zu den herkömmlichen TN ("twisted nematic")-Zellen um bis zu einem Faktor 1000 schnellere Schaltzeiten haben (siehe z. B. EP-A 0 032 362). Aufgrund dieser und anderer günstiger

20 **Eigenschaften**, z. B. der **bistabilen Schaltmöglichkeit** und des nahezu blickwinkelunabhängigen Kontrasts, sind FLCs grundsätzlich für Anwendungsgebiete wie Computerdisplays gut geeignet.

Für eine vertiefende Erörterung der technischen Anforderungen an FLCs wird auf

25 die europäische Patentanmeldung 97118671.3 sowie die DE-A 197 48 432 verwiesen.

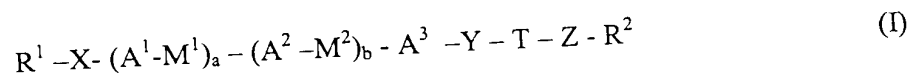
Für die Verwendung in Flüssigkristallmischungen sind bereits Thiophen-Derivate beschrieben, z.B. in EP-B 0 500 072. Einzelne 3-bzw. 4-

30 Fluorothiophencarbonsäuren sind auch bereits beschrieben, z.B. in Tetrahedron Letters 1997, 38(6), 1049; Heterocycles 23, 1431 (1985); Synth.Comm. 24, 95 (1994). Hinweise auf eine Eignung als Baustein für Flüssigkristalle lassen sich diesen letzten Schriften jedoch nicht entnehmen.

Da aber die Entwicklung, insbesondere von ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, noch in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden kann, sind die Hersteller von Displays an den unterschiedlichsten Komponenten für Mischungen interessiert, unter anderem auch deshalb, weil erst  
 5 das Zusammenwirken der flüssigkristallinen Mischungen mit den einzelnen Bauteilen der Anzeigevorrichtung bzw. der Zellen (z. B. der Orientierungsschicht) Rückschlüsse auf die Qualität auch der flüssigkristallinen Mischungen zuläßt.

Es wurde nun gefunden, daß fluorierte Thiophenderivate der Formel (I) schon in  
 10 geringen Zumischmengen die Eigenschaften von Flüssigkristallmischungen, insbesondere chiral-smektischen Mischungen, günstig beeinflussen, z. B. hinsichtlich der dielektrischen Anisotropie und/oder des Schmelzpunktes, aber auch hinsichtlich des Schaltverhaltens, den Werten des Tiltwinkels bzw. dessen Temperaturabhängigkeit.

15 Gegenstand der Erfindung sind daher fluorierte Thiophene der Formel (I),



20 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

T ungerichtet

4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl

25

R<sup>1</sup>

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1-20</sub>-Alkyl- oder C<sub>2-20</sub>-Alkenylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei

- a) eine oder zwei nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der  
 30 Maßgabe, daß zwei benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht gleich ersetzt sein können und/oder

- b) eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  ersetzt sein kann und/oder
- c) eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ , Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder
- 5 d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;
- e) im Falle eines verzweigten Alkylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OCH}_3$ ,  $-\text{CF}_3$ , F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder
- 10 in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine oder zwei nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppen durch  $-\text{O}-$  und eine zu diesen nicht benachbarte  $\text{CH}_2$ -Gruppe durch  $-\text{OC}(=\text{O})-$  ersetzt sein können;
- 15 **R<sup>2</sup>** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine **nicht terminale  $\text{CH}_2$ -Gruppe** durch  $-\text{O}-$  oder  $-\text{OC}(=\text{O})-$  oder  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
- 20 a) daß die dem Thiophen nächste  $-\text{CH}_2$ -Gruppe dann nicht durch  $-\text{O}-$  ersetzt sein kann, wenn Z  $-\text{O}-$  ist
- b) **R<sup>2</sup>** nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist.
- 25 **X :** eine Einfachbindung,  $-\text{O}-$ ,  $\text{OC}(=\text{O})-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$  oder  $-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-$
- Y:**  $-\text{OC}(=\text{O})-$ ,  $-\text{OCH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
- Z:** eine Einfachbindung oder  $-\text{O}-$
- A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>** sind unabhängig voneinander
- 30 Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome

durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl;

5

**M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>** sind ungerichtet unabhängig voneinander

-OC(=O)-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OC(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,  
-C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- oder eine Einfachbindung;

10

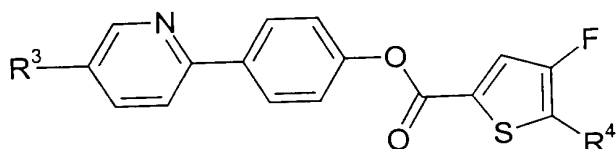
**a, b** sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

"terminal" bedeutet z.B. in R<sup>1</sup> die an X oder an H anknüpfenden CH<sub>2</sub>-Gruppen.

"ungerichtet" bedeutet die Möglichkeit eines spiegelverkehrten Einbaus der

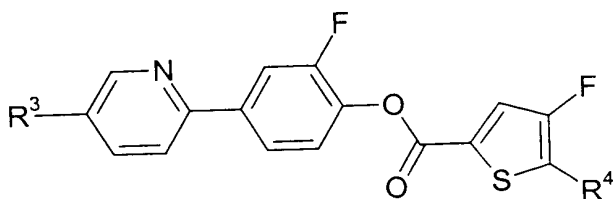
15 Gruppe.

Bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formeln (I-1) bis (I-33)

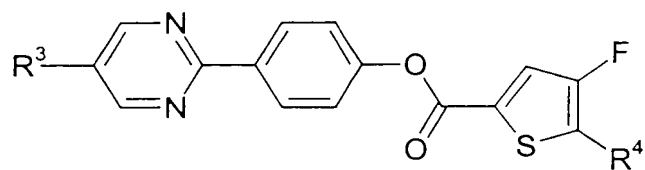


(I-1)

20

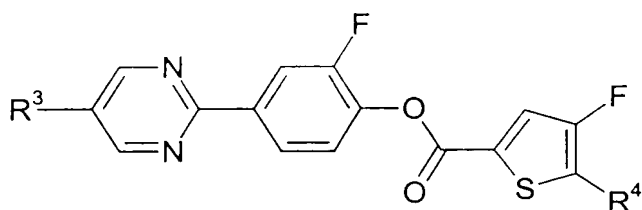


(I-2)



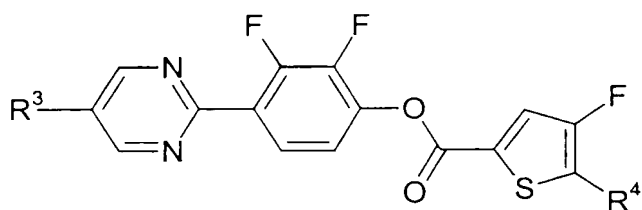
5

(I-3)

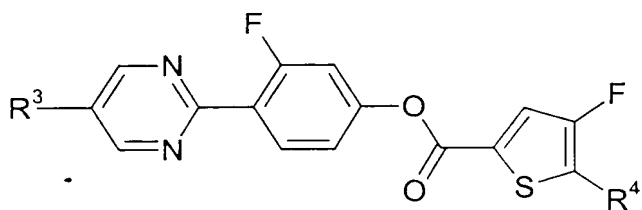


(I-4)

10

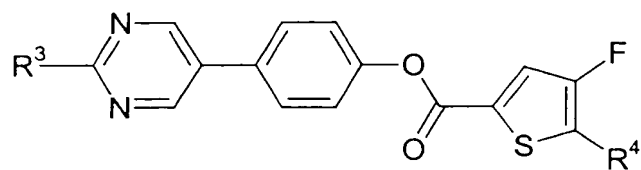


(I-5)



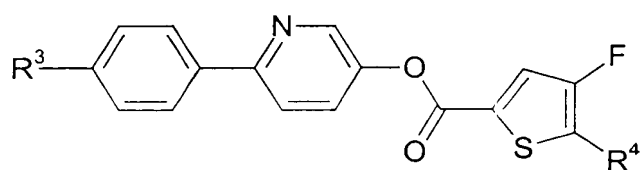
15

(I-6)

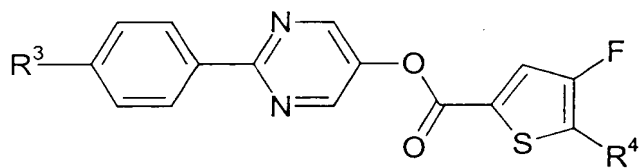


(I-7)

5

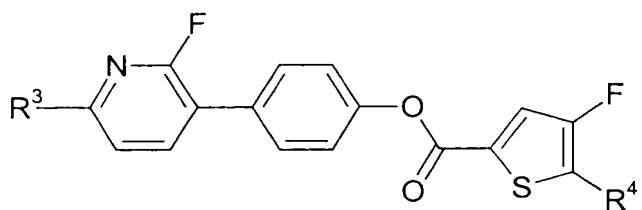


(I-8)



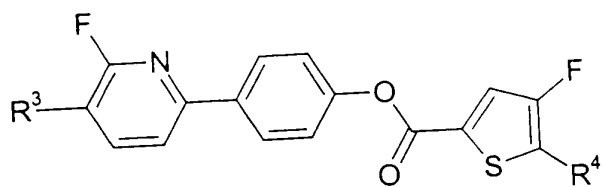
(I-9)

10

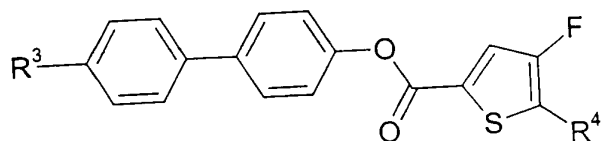


(I-10)

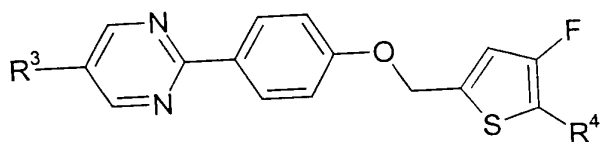
15



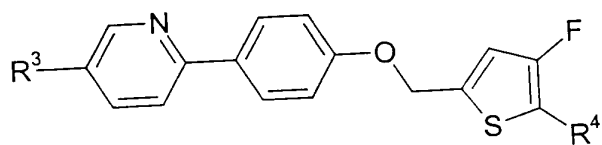
(I-11)



(I-12)

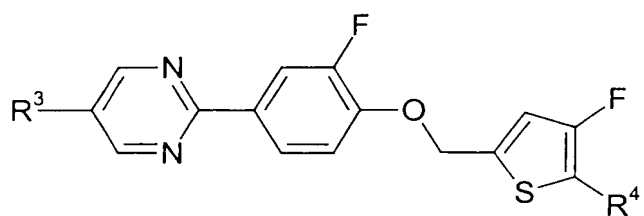


(I-13)

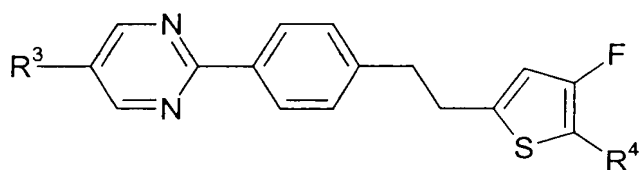


(I-14)

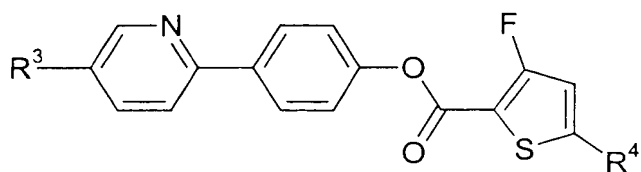




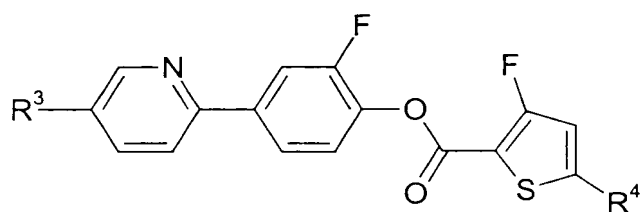
(I-15)



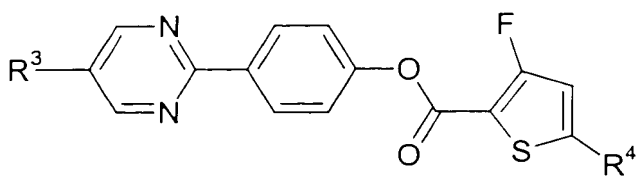
(I-16)



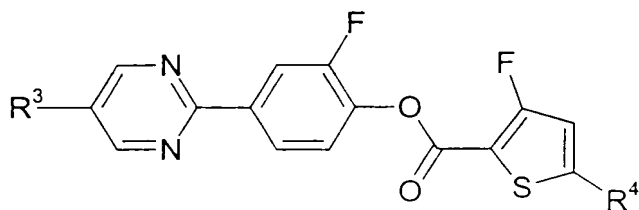
(I-17)



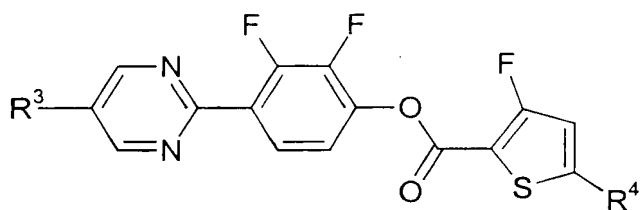
(I-18)



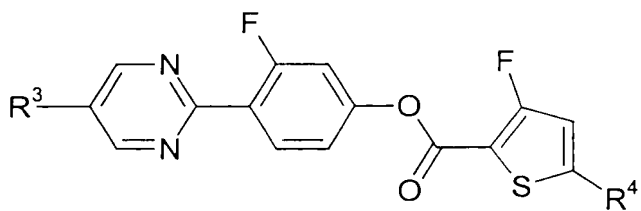
(I-19)



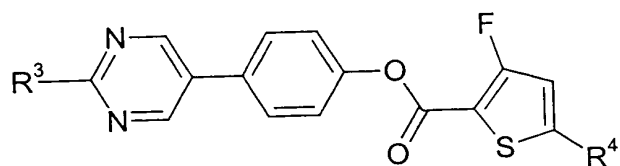
(I-20)



(I-21)

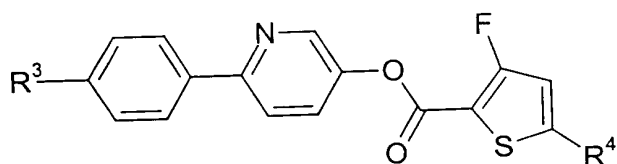


(I-23)



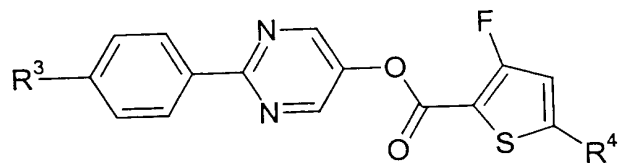
5

(I-24)

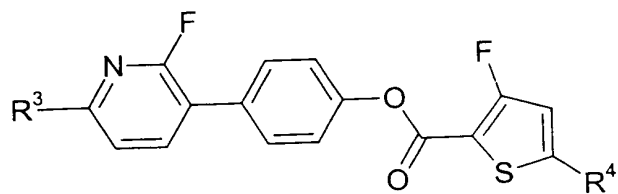


(I-25)

10

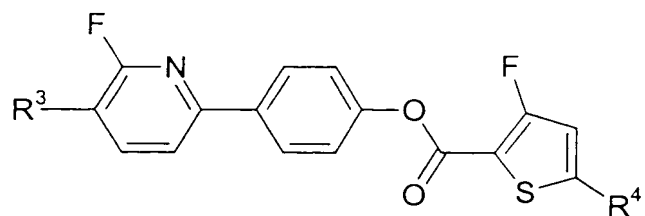


(I-26)

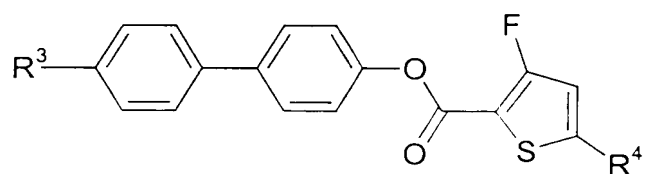


(I-27)

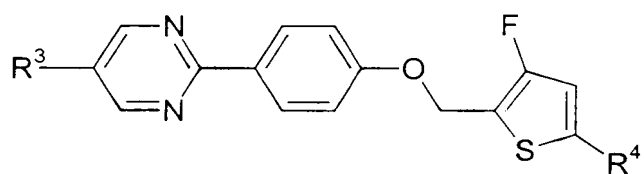
15



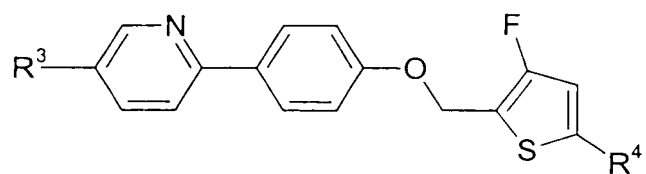
(I-28)



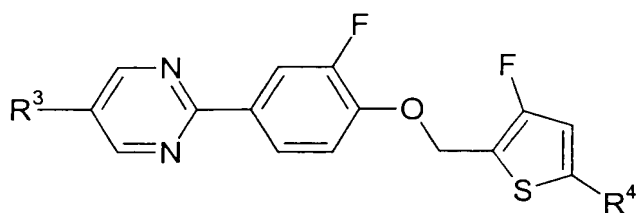
(I-29)



(I-30)

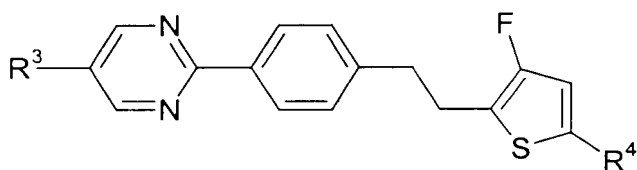


(I-31)



5

(I-32)



10

(I-33)

in denen bedeuten:

- 15 **R<sup>3</sup>** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen, worin auch eine nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- oder ungerichtet -OC(=O)- ersetzt sein kann und worin ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können;
- 20 **R<sup>4</sup>** Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 16 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formeln (I), insbesondere (I-1) bis (I-33), in denen  $R^3$  und  $R^4$  unabhängig voneinander einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 16 C-Atomen bedeuten.

5 Ebenfalls besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), insbesondere (I-1) bis (I-33), in denen  $R^3$  einen geradkettigen Alkyloxyrest mit 2 bis 12 C-Atomen und  $R^4$  Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 2 bis 12 C-Atomen bedeuten.

10 Unter den Verbindungen der Formel (I), die als optisch aktive Komponenten (Dotierstoff) Einsatz in Flüssigkristallmischungen finden sollen, sind diejenigen bevorzugt, bei denen die Alkylgruppe die asymmetrischen C-Atome enthält in Form mindestens einer der Gruppierungen

- a)  $-C^*H(CH_3)C_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- 15 b)  $-OC^*H(CH_3)C_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 2 bis 8 aufweist
- c)  $-OC^*H(CH_3)CO_2C_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- d)  $-OC(=O)C^*H(CH_3)OC_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- e)  $-OC(=O)C^*H(F)C_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- 20 f)  $-OCH_2C^*H(F)C_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- g)  $-OCH_2C^*H(F)C^*H(F)C_mH_{2m+1}$ , wobei m Werte von 1 bis 10 aufweist
- h) Oxiran-2,3-diyl

worin C\* das asymmetrische C-Atom markiert.

25

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt nach an sich literaturbekannten Methoden, wie sie in Standardwerken zur Organischen Synthese, z. B. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, beschrieben werden.

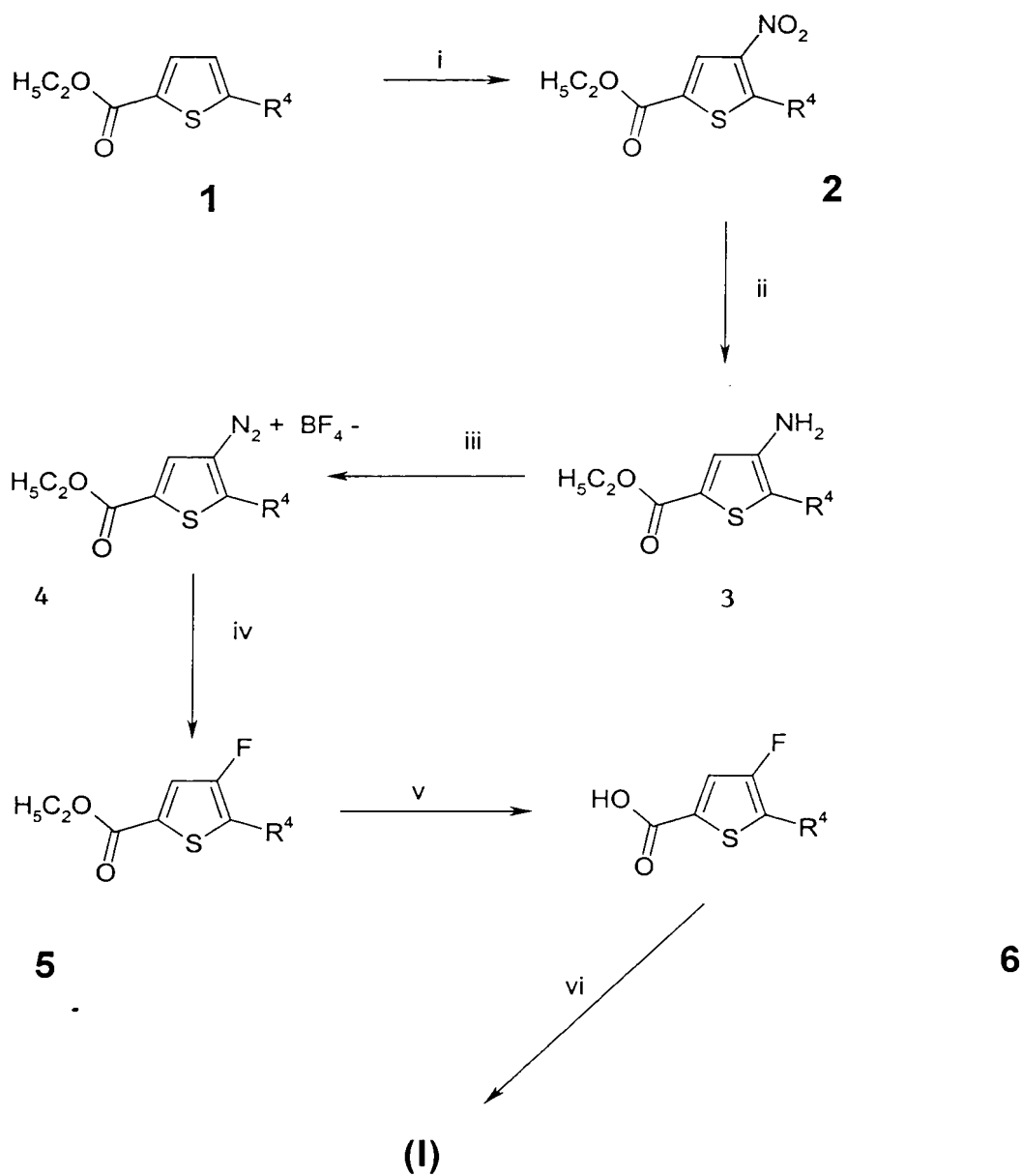
30

Es kann sich jedoch als erforderlich erweisen, die Literaturmethoden für die Erfordernisse mesogener Bausteine zu variieren / modifizieren, da z. B.

funktionelle Derivate mit langen ( $> C_6$ ) Alkylketten häufig ein geringeres Reaktionsvermögen zeigen als z. B. die Methyl- oder Ethylanaloga.

Insbesondere wird in diesem Zusammenhang auf nachstehende Syntheschemata verwiesen, in denen die Synthese der erfindungsgemäßen Thiophen-Derivate beispielhaft näher erläutert wird.

### Schema 1

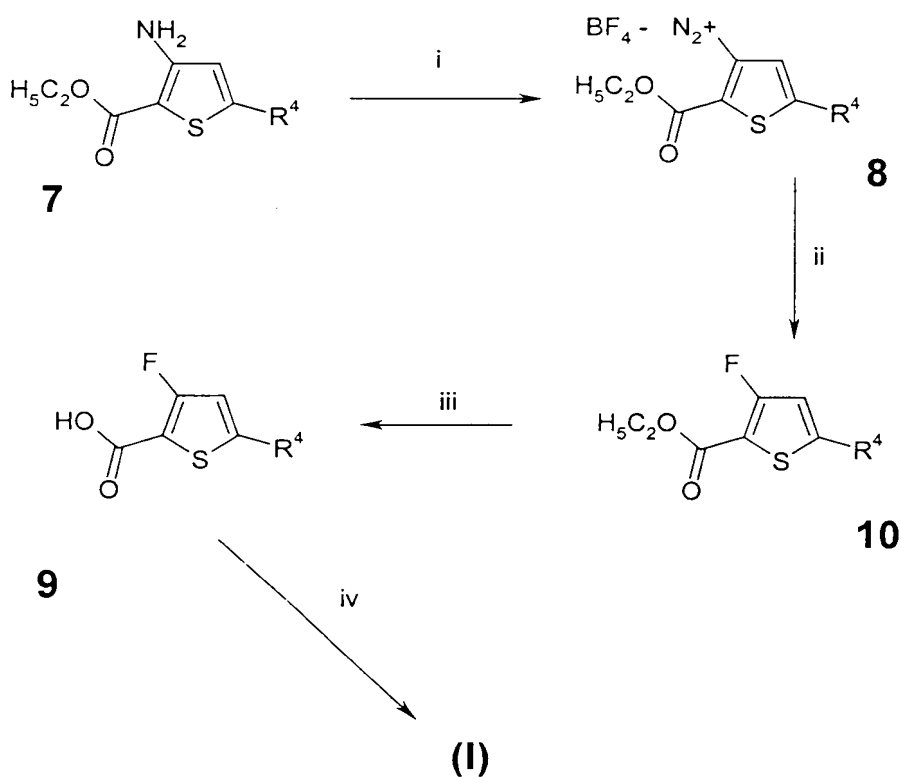


- i:  $\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$  analog Campaigne, J.Am.Chem.Soc. 73, 3812 (1951).  
 ii:  $\text{Sn}, \text{HCl}$  analog Dewar, J.Am.Chem.Soc. 84, 3782 (1962)  
 iii: 1.  $\text{NaNO}_2$  2.  $\text{HBF}_4$  analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)  
 iv: Thermolyse analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)  
 5 v: 1.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{EtOH}$  2.  $\text{H}^+$  analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)  
 vi:  $\text{R}^1 - \text{X} - (\text{A}^1 - \text{M}^1)_a - (\text{A}^2 - \text{M}^2)_b - \text{A}^3 - \text{OH}$ ,  $\text{DCC} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Dabei werden die für die Synthese nach Schema 1 benötigten 5-Alkylthiophen-2-carbonsäureester **1** analog EP-B 0 500 072 hergestellt.

10

Schema 2



- i: 1.  $\text{NaNO}_2$  2.  $\text{HBF}_4$  analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)  
 15 ii: Thermolyse analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)  
 iii: 1.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{EtOH}$  2.  $\text{H}^+$  analog Corral, Heterocycles 23, 1431 (1985)  
 iv:  $\text{R}^1 - \text{X} - (\text{A}^1 - \text{M}^1)_a - (\text{A}^2 - \text{M}^2)_b - \text{A}^3 - \text{OH}$ ,  $\text{DCC} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$

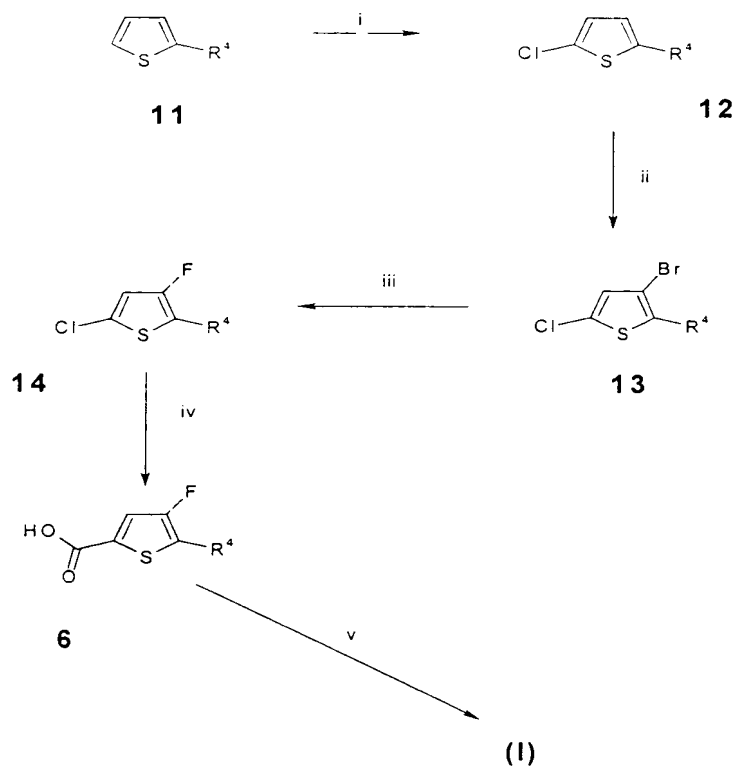


Dabei werden die für die Synthese nach Schema 2 benötigten 5-Alkyl-3-aminothiophen-2-carbonsäureester 7 analog Huddleston, Synth.Comm. 9, 731 (1979) oder JP-A 05117263 oder JP-A 06025221 hergestellt.

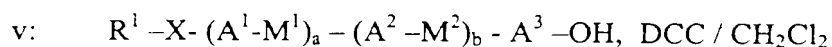
5

### Schema 3

10

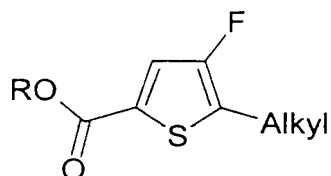


- i: N-Chlorsuccinimid, HOAc, Benzol analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
- ii:  $\text{Br}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
- 15 iii: 1. BuLi 2. F-TEDA- $\text{BF}_4$  1. Teilschritt analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)
- iv: 1. BuLi 2.  $\text{CO}_2$  analog Lucas, Tetrahedron Lett. 40, 1775 (1999)



Die Erfindung betrifft auch die als Zwischenprodukte erhaltenen  
5-Alkyl-4-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (II)

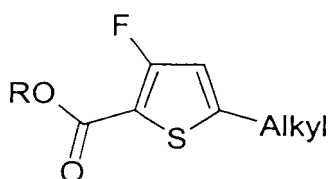
5



(II)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen  
und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder  
verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen, ausgenommen Methyl und tert.-Butyl  
ist und

5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (III)



(III)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-Atomen  
und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein geradkettiger oder  
verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen ist, und entsprechende  
Säurehalogenide, insbesondere Säurechloride davon.

Sie entsprechen teilweise den vorstehenden Verbindungen der Formeln 5, 6, 9 und 10. Sie können für die Herstellung von Flüssigkristallen wie auch Agrochemikalien und Pharmazeutika eingesetzt werden.

- 5 Die für die Synthese nach Schema 3 benötigten 2-Alkylthiophene **11** können nach EP-B 0 500 072 erhalten werden.

Was die Verknüpfung funktioneller Derivate der fluorierten Thiophene mit anderen flüssigkristallspezifischen Bausteinen anbelangt, wird ausdrücklich auf  
10 DE-A 197 48 432 verwiesen, in der eine Auflistung dem Fachmann geläufiger Methoden angegeben ist.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von Verbindungen der Formel (I) in Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektischen und nematischen,  
15 besonders bevorzugt chiral-smektischen (ferroelektrischen) Flüssigkristallmischungen. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung in ferroelektrischen Flüssigkristallmischungen, die im Inverse-Mode oder in Anzeigen mit Aktivmatrix-Elementen betrieben werden.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung in Mischungen für Aktivmatrix-  
20 LCDs, bei denen die chiral-smektische Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.

Weiterhin Gegenstand der Erfindung sind Flüssigkristallmischungen, vorzugsweise smektische und nematische, besonders bevorzugt ferroelektrische  
25 (chiral smektische), enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten im allgemeinen 2 bis 35, vorzugsweise 2 bis 25, besonders bevorzugt 2 bis 20 Komponenten.

Sie enthalten im allgemeinen 0,01 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, an einer oder mehreren, vorzugsweise 1 bis 10, besonders bevorzugt 1 bis 5, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3, der erfindungsgemäßen Verbindungen der  
5 Formel (I).

Weitere Komponenten von Flüssigkristallmischungen, die erfindungsgemäße Verbindungen der Formel (I) enthalten, werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit smektischen und/oder nematischen und/oder  
10 cholesterischen Phasen. In diesem Sinne geeignete weitere Mischungskomponenten sind insbesondere in der internationalen Patentanmeldung PCT/EP 96/03154 sowie DE-A 197 48 432 aufgeführt, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen wiederum können Anwendung finden in elektrooptischen oder vollständig optischen Elementen, z. B. Anzeigeelementen, Schaltelementen, Lichtmodulatoren, Elementen zur Bildbearbeitung und/oder Signalverarbeitung oder allgemein im Bereich der nichtlinearen Optik.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher eine, vorzugsweise smektische, Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine Flüssigkristallmischung, die eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) enthält.

Insbesondere bevorzugt sind ferroelektrische Schalt- und/oder  
25 Anzeigevorrichtungen, die Aktivmatrix-Elemente enthalten (siehe z. B. DE-A 198 22 830).

In der vorliegenden Anmeldung sind verschiedene Dokumente zitiert, beispielsweise um das technische Umfeld der Erfindung zu illustrieren. Auf alle  
30 diese Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen; sie gelten durch Zitat als Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie dadurch beschränken zu wollen.

**Beispiel 1:**

5 **4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-carbonsäure-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ester**

4,9 g 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol, 2,0 g 4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-carbonsäure (hergestellt nach Schema 1 durch Nitrierung von 5-Propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester in  $\text{HNO}_3$  /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 4-Nitro-5-propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester, Reduktion desselben zur entsprechenden Aminoverbindung mittels  $\text{Sn}$  /  $\text{HCl}$ , Überführung ins Diazoniumtetrafluorborat, dessen Thermolyse und schließlich Verseifung) und 2,1 g Dicyclohexylcarbodiimid werden in 50 ml Dichlormethan 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration, Abdestillation des Dichlormethans, chromatografischer Reinigung (Kieselgel; Dichlormethan / Heptan) und  
15 Umkristallisation aus Acetonitril wird die Zielverbindung als farblose Kristalle erhalten.

Analog können die Verbindungen (I-1) bis (I-12) erhalten werden bzw. unter  
20 Verwendung der nach Schema 2 hergestellten 5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren die Verbindungen (I-17) bis (I-29).

**Beispiel 2:**

25 **(4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-yl)methyl-[4-(5-undecyl-pyrimidin-2-yl)phenyl]ether**

Zu einer abreagierten Mischung äquimolarer Mengen Diethylazodicarboxylat und Triphenylphosphan in THF werden äquimolare Mengen 4 - (5-Undecyl-pyrimidin-2-yl)phenol und 4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-yl-methanol (hergestellt durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von 4-Fluor-5-propyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur wird im  
30 Vakuum zur Trockne gebracht. Nach chromatografischer Reinigung (Kieselgel, Dichlormethan) und Umkristallisation kann die Zielverbindung erhalten werden.

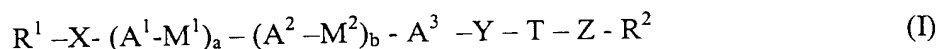
Analog können die Verbindungen (I-13) bis (I-15) sowie (I-30) bis (I-32) erhalten werden.

Die Verbindungen der Formeln (I-16) bzw. (I-33) können über die Sequenz 4-  
5 (bzw. 3-)Fluor-5-alkyl-thiophen-2-yl-methanol -- 2-Brommethyl-4-(bzw. 3-)  
fluor-5-alkyl-thiophen -- 2-Brommethyl-5-alkyl-4-(bzw. 3-)fluor-thiophen-2-yl-  
triphenylphosphoniumsalz -- Wittig-Reaktion mit 4-(5-R<sup>3</sup>-pyrimidin-2-  
yl)benzaldehyd -- Hydrierung erhalten werden.

# Patentansprüche

5

1. Fluorierte Thiophen-Derivate der Formel (I),



10 wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutungen haben:

T ungerichtet

4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl

15

R<sup>1</sup>

Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter C<sub>1-20</sub>-Alkyl- oder C<sub>2-20</sub>-Alkenylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome), wobei

20

a) eine oder zwei nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppen unabhängig voneinander durch -O- oder -C(=O)- ersetzt sein können mit der Maßgabe, daß zwei benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen nicht gleich ersetzt sein können und/oder

b) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -C≡C- ersetzt sein kann und/oder

25

c) eine CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, Cyclopropan-1,2-diyl, Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,4-diyl, Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diyl oder Cyclohexan-1,4-diyl ersetzt sein kann und/oder

d) ein oder mehrere H-Atome durch F und/oder CN ersetzt sein können;

30

e) im Falle eines verzweigten Alkylrestes mit asymmetrischen C-Atomen die asymmetrischen C-Atome -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CF<sub>3</sub>, F, CN und/oder Cl als Substituenten aufweisen oder in einen 3- bis 7-gliedrigen Ring eingebaut sind, worin auch eine

oder zwei nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppen durch -O- und eine zu diesen nicht benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -OC(=O)- ersetzt sein können;

- 5     **R<sup>2</sup>**     Wasserstoff oder ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest (mit oder ohne asymmetrische C-Atome) mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei eine nicht terminale CH<sub>2</sub>-Gruppe durch -O- oder -OC(=O)- oder -C(=O)O- ersetzt sein kann und/oder ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können mit den Maßgaben,
- 10     a) daß die dem Thiophen nächste -CH<sub>2</sub>-Gruppe dann nicht durch -O- ersetzt sein kann, wenn Z -O- ist  
       b) R<sup>2</sup> nur dann Wasserstoff sein kann, wenn Z eine Einfachbindung ist.

- 15     **X :**     eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O-  
       **Y:**     -OC(=O)-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-  
       **Z:**     eine Einfachbindung oder -O-

**A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>** sind unabhängig voneinander

- 20     Phenylen-1,4-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Phenylen-1,3-diyl, gegebenenfalls ein- oder zweifach substituiert durch CN oder F, Cyclohexan-1,4-diyl, wobei ein oder zwei H-Atome durch CN und/oder CH<sub>3</sub> und/oder F ersetzt sein können, 1-Cyclohexen-1,4-diyl, wobei ein H-Atom durch F ersetzt sein kann, 1-Alkyl-1-
- 25     silacyclohexan-1,4-diyl, Pyridin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Pyrimidin-2,5-diyl, gegebenenfalls einfach substituiert durch F, Thiophen-2,5-diyl;

**M<sup>1</sup>, M<sup>2</sup>** sind unabhängig voneinander ungerichtet

- 30     -OC(=O)-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OC(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,  
       -C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- oder eine Einfachbindung;



a, b sind unabhängig voneinander gleich 0 oder 1.

2. Flüssigkristallmischung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

5

3. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie ferroelektrisch (chiral smektisch) ist.

4. Flüssigkristallmischung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie  
10 nematisch ist.

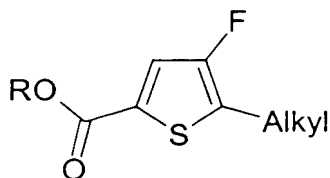
5. Flüssigkristallmischung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,01 bis 80 Gew.-% an einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) enthält.

15

6. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung, enthaltend eine ferroelektrische Flüssigkristallmischung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5.

7. Ferroelektrische Schalt- und/oder Anzeigevorrichtung gemäß Anspruch 6,  
20 dadurch gekennzeichnet, daß sie Aktivmatrixelemente enthält und die Flüssigkristallschicht eine monostabile Monodomäne ausbildet.

8. 5-Alkyl-4-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (II)

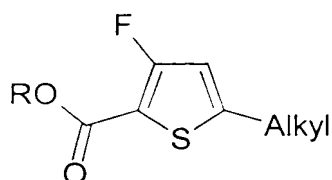


25

(II)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-  
Atomen und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein  
geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen,  
ausgenommen Methyl und tert.-Butyl, ist, oder entsprechende  
Säurehalogenide.

9. 5-Alkyl-3-fluor-thiophen-2-carbonsäuren der Formel (III)



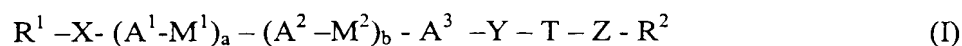
(III)

in der Alkyl ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 2 bis 16 C-  
Atomen und R Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall (1/2), ein  
geradkettiger oder verzweigter Alkylrest von 1 bis 16 Atomen ist, oder  
entsprechende Säurehalogenide.

10. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III)  
gemäß Ansprüchen 8 und 9 für die Herstellung von Flüssigkristallen,  
Agrochemikalien und Pharmazeutika.

### Zusammenfassung

5 Fluorierte Thiophen-Derivate der Formel (I),



10 wobei beispielsweise

T ungerichtet 4-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,5-diyl, 3-Fluorthiophen-2,4-diyl oder 5-Fluorthiophen-2,4-diyl ist,

15  $R^1$  und  $R^2$  Wasserstoff sind,

X : eine Einfachbindung, -O-, OC(=O)-, -C(=O)O- oder -OC(=O)O- ist,

Y: -OC(=O)-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- ist,

20 Z: eine Einfachbindung oder -O- ist,

$A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  unabhängig voneinander Phenylen-1,4-diyl sind,

$M^1$ ,  $M^2$  unabhängig voneinander ungerichtet

25 -OC(=O)-, -OCH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OC(=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-,  
-C≡C-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- oder eine Einfachbindung sind,

a, b unabhängig voneinander gleich 0 oder 1 sind,  
werden in FLC-Mischungen eingesetzt.

30

